

10/532300
PCT/JP 03/13571

18.12.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

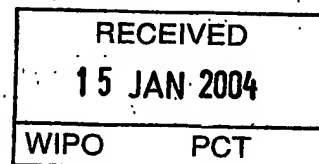
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 1 1 1 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 1 1 1 4]

出 願 人 旭化成ケミカルズ株式会社
Applicant(s):

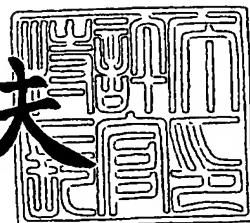


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 7 4 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1020926

【提出日】 平成14年10月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 59/50

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 白井 健敏

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

【氏名】 大山 義光

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マスターバッチ型硬化剤および組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉末状アミン化合物（A）をコアとし、上記粉末状アミン化合物（A）と全塩素量が400ppm以下であるエポキシ樹脂（B）の反応生成物をシェルとしてなる硬化剤（I）と、上記硬化剤（I）100質量部に対して10～50,000質量部の全塩素量が400ppm以下であるエポキシ樹脂（B）により構成される一液性エポキシ樹脂組成物用マスターバッチ型硬化剤。

【請求項2】 エポキシ樹脂（B）の全塩素量が300ppm以下である、請求項1記載のマスターバッチ型硬化剤。

【請求項3】 粉末状アミン化合物（A）が、1分子中に少なくとも1個の3級アミノ基を有し、波数1630～1680 cm^{-1} の赤外線を吸収する結合基（x）と波数1680～1725 cm^{-1} の赤外線を吸収する結合基（y）を少なくともその表面に有する粉末状アミン化合物である、請求項1または2記載のマスターバッチ型硬化剤。

【請求項4】 1分子中に少なくとも1個の3級アミノ基を有するが1級および2級アミノ基を有さず、波数1630～1680 cm^{-1} の赤外線を吸収する結合基（x）と波数1680～1725 cm^{-1} の赤外線を吸収する結合基（y）を少なくともその表面に有する粉末状アミン化合物である、請求項3記載のマスターバッチ型硬化剤。

【請求項5】 エポキシ樹脂（C）100質量部に対して、請求項1～4記載のマスターバッチ型硬化剤0.1～1000質量部を含有し、それらを主成分とする一液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 エポキシ樹脂（C）100質量部に対して酸無水物類、フェノール類、ヒドラジド類、およびグアニジン類より選ばれる硬化剤（D）を1～200質量部、請求項1～4記載のマスターバッチ型硬化剤0.1～200質量部を含有し、それらを主成分とする一液性エポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 請求項5、6に記載の一液性エポキシ樹脂組成物と導電粒子を含有する異方導電性フィルムおよび、または異方導電性ペースト。

【請求項 8】 請求項 5、6 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する絶縁接着フィルムおよび、または絶縁接着ペースト。

【請求項 9】 請求項 5、6 に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する液状封止材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規な一液性エポキシ樹脂組成物用マスターバッチ型硬化剤に関する。さらに詳しくは、低温硬化性と貯蔵安定性共に優れ、かつエポキシ樹脂との配合が容易であり、また、良好な硬化物特性を与える一液性エポキシ樹脂組成物用マスターバッチ型硬化剤およびそれを用いたエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ樹脂は、その硬化物が、機械的特性、電気的特性、熱的特性、耐薬品性、接着性等の点で優れた性能を有することから、塗料、電気電子用絶縁材料、接着剤等の幅広い用途に利用されている。現在一般に使用されているエポキシ樹脂組成物は、使用時にエポキシ樹脂と硬化剤の二液を混合する、いわゆる二液性のものである。

【0003】

二液性エポキシ樹脂組成物は室温で硬化しうる反面、エポキシ樹脂と硬化剤を別々に保管し、必要に応じて両者を計量、混合した後、使用する必要があるため、保管や取り扱いが煩雑である。

その上、可使用時間が限られているため、予め大量に混合しておくことができず、配合頻度が多くなり、能率の低下を免れない。

こうした二液性エポキシ樹脂配合品の問題を解決する目的で、これまでいくつかの一液性エポキシ樹脂組成物が提案されてきている。例えば、ジシアンジアミド、BF₃-アミン錯体、アミン塩、変性イミダゾール化合物等の潜在性硬化剤をエポキシ樹脂に配合したものがある。

【0004】

しかし、これらの潜在性硬化剤は、貯蔵安定性に優れているものは、硬化温度が高く、一方、低温で硬化するものは貯蔵安定性が低く、例えば -20°C 等の低温で貯蔵する必要がある。例えば、ジシアンジアミドは、配合品の貯蔵安定性は、常温保存の場合に6ヵ月以上であるが、 170°C 以上の硬化温度が必要であり、この硬化温度を低下させるために、硬化促進剤を併用すると、例えば 130°C での硬化が可能であるが、一方、室温での貯蔵安定性が不十分であり、低温での貯蔵を余儀なくされ、低温硬化性と貯蔵安定性が共に優れる組成物が強く求められている。

【0005】

その要求に対し、粉末状アミン化合物のコアを特定なシェルで被覆した所謂マイクロカプセル型の硬化剤が提案され、低温硬化性と貯蔵安定性の両立に関して一定の成果を上げている。例えば、特公平7-5708号公報では、特定の粉末状アミン化合物をコアとし、上記アミン化合物とエポキシ樹脂の反応生成物をシェルとしてなる硬化剤と、エポキシ樹脂とからなる一液性エポキシ樹脂組成物用マスターバッチ型硬化剤が開示されている。

【0006】

しかし近年、特に電子機器分野において、回路の高密度化や接続信頼性の向上に対応するため、またモバイル機器の軽量化として耐熱性の低い材料を使用するために、あるいは生産性を大幅に改善する目的で、接続材料の一つとして用いられる一液性エポキシ樹脂組成物に対して、貯蔵安定性を損なわずに、硬化性の一層の向上が強く求められ、従来技術ではその達成は困難であった。

【0007】

【特許文献1】

特公平7-5708号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低温硬化性と貯蔵安定性を両立し得る一液性エポキシ樹脂組成物およびそれを得るためのマスターバッチ型硬化剤、そして、貯蔵安定性が高く、低温あるいは短時間の硬化条件であっても、高い接続信頼性、接着強度、高い封止

性が得られる異方導電性材料、絶縁接着材料、封止材料等を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、シェル形成成分として特定のエポキシ樹脂を用いた粉末状アミン化合物をコアとするマスターバッチ型硬化剤が上記目的に適合しうることを見出した。この知見に基づいて、本発明をなすに至った。

即ち、本発明は、下記の通りである。

1) 粉末状アミン化合物 (A) をコアとし、上記粉末状アミン化合物 (A) と全塩素量が 400 ppm 以下であるエポキシ樹脂 (B) の反応生成物をシェルとしてなる硬化剤 (I) と、上記硬化剤 (I) 100 質量部に対して 10～50, 000 質量部の全塩素量が 400 ppm 以下であるエポキシ樹脂 (B) により構成される一液性エポキシ樹脂組成物用マスターバッチ型硬化剤。

2) エポキシ樹脂 (B) の全塩素量が 300 ppm 以下である、上記 1) 記載のマスターバッチ型硬化剤。

3) 粉末状アミン化合物 (A) が、1 分子中に少なくとも 1 個の 3 級アミノ基を有し、波数 $1630 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基 (x) と波数 $1680 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基 (y) を少なくともその表面に有する粉末状アミン化合物である、上記 1) または 2) 記載のマスターバッチ型硬化剤。

4) 1 分子中に少なくとも 1 個の 3 級アミノ基を有するが 1 級および 2 級アミノ基を有さず、波数 $1630 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基 (x) と波数 $1680 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基 (y) を少なくともその表面に有する粉末状アミン化合物である、上記 3) 記載のマスターバッチ型硬化剤。

【0010】

5) エポキシ樹脂 (C) 100 質量部に対して、上記 1) ～ 4) 記載のマスターバッチ型硬化剤 0.1～1000 質量部を含有し、それらを主成分とする一

液性エポキシ樹脂組成物。

6) エポキシ樹脂 (C) 100 質量部に対して酸無水物類、フェノール類、ヒドラジド類、およびグアニジン類より選ばれる硬化剤 (D) を 1～200 質量部、上記 1)～4) 記載のマスターバッチ型硬化剤 0.1～200 質量部を含有し、それらを主成分とする一液性エポキシ樹脂組成物。

7) 上記 5)、6) に記載の一液性エポキシ樹脂組成物と導電粒子を含有する異方導電性フィルムおよび、または異方導電性ペースト。

8) 上記 5)、6) に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する絶縁接着フィルムおよび、または絶縁接着ペースト。

9) 上記 5)、6) に記載の一液性エポキシ樹脂組成物を含有する液状封止材。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下本発明を更に詳しく述べる。

本発明のマスターバッチ型硬化剤は、硬化剤 (I) とエポキシ樹脂 (B) が一定の比率で混合されているものである。

まず、硬化剤 (I) の説明を行なう。

硬化剤 (I) は、粉末状アミン化合物 (A) からなるコアと、この粉末状アミン化合物 (A) とエポキシ樹脂 (B) の反応生成物からなるシェルから構成されている。

【0012】

本発明で用いられる粉末状アミン化合物 (A) は、1 級、2 級およびまたは 3 級アミノ基を有する粉末状アミン化合物である。

1 級アミノ基を有する粉末状アミン化合物としては、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン等が例示される。

2 級アミノ基を有する粉末状アミン化合物としては、ジフェニルアミン、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物や、分子中に 1 級アミノ基を有するアミン化合物とフェニルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物との反応生成物が例示される。

3級アミノ基を有する粉末状アミン化合物としては、以下のものを挙げることができる。

【0013】

(1) 分子中に一個以上の1級アミノ基を有する化合物および／または2級アミノ基を有する化合物と、カルボン酸化合物、スルホン酸化合物、イソシアネート化合物またはエポキシ化合物と反応生成物 (A-1)。

(2) イミダゾール化合物 (A-2)

次に、反応性生成物 (A-1) の原料について説明する。

1分子中に1個以上の1級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族第一アミン、脂環式第一アミン、芳香族第一アミンのいずれを用いてもよい。脂肪族第一アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、等を挙げることもできる。脂環式第一アミンとしては、例えばシクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン、アミノエチルピペラジン、及びジエチルアミノプロピルアミン等を挙げることもできる。芳香族第一アミンとしては、アニリン、トルイジン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等を挙げることもできる。1分子中に1個以上の2級アミノ基を有する化合物としては、脂肪族第二アミン、脂環式第二アミン、芳香族第二アミン、イミダゾール化合物、イミダゾリン化合物等のいずれを用いてもよい。脂肪族第二アミンとしては、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、等を挙げることもできる。脂環式第二アミンとしては、例えば、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルピペラジン等を挙げることもできる。芳香族アミンとしては、例えば、ジフェニルアミン、フェニルメチルアミン、フェニルエチルアミン、等を挙げることもできる。イミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール

ル、2-エチル4-メチルイミダゾール及びここに挙げたイミダゾール化合物のカルボン酸塩等を挙げるができる。イミダゾリン化合物は、2-メチルイミダリゾン、2-フェニルイミダリゾン、2-ウンデシルイミダリゾン、2-ヘプタデシルイミダリゾン等を挙げるができる。

【0014】

反応生成物 (A-1) の他の原料の例を下記に述べる。

カルボン酸化合物: 例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、ダイマー酸等。

スルホン酸化合物: 例えば、エタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等。

イソシアネート化合物: 例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等。

【0015】

エポキシ化合物としては、モノエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、多価エポキシ化合物のいずれ又はそれらの混合物を用いてもよい。モノエポキシ化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、パラ-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、パラキシルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート、エポキシ樹脂等を挙げるができる。ジエポキシ化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、カテコール、レゾルシンテトラブロモビスフェノールA、ナフタレン型、ポリオキシアルキレン型等の二価のフェノール化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の二価アルコール化合物、p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸とエピクロルヒドリンを反応させて得られるジグリシジル化合物。3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル (3,4-エポキシシクロヘキサン) カルボキシレー

ト等の脂環式エポキシ化合物を挙げることができる。多価エポキシ化合物としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等を用いることができる。好ましいアミン化合物(A-1)は、脂環式第二アミンとモノエポキシ化合物との反応生成物であり第二アミンの活性水素原子1当量に、エポキシ化合物のエポキシ基1当量を反応させて得られるものである。より好ましくは、脂環式第二アミンがN-メチルピペラジンの場合である。イミダゾール化合物(A-2)としては、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリテート、イミダゾリルコハク酸、2-メチルイミダゾールコハク酸、2-エチルイミダゾールコハク酸、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール等を挙げることができる。これらの粉末状アミン化合物(A)の中で、硬化の容易性、貯蔵安定性が特に優れたものを得るためには、1分子中にヒドロキシル基を1個以上有するイミダゾール誘導体が好ましい。

【0016】

本発明に用いられるさらに好ましいアミン化合物は、イミダゾール化合物と分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物との反応により生成する、分子中に少なくとも2個のヒドロキシル基を有する化合物である。そのようなイミダゾール誘導体としては、例えばイミダゾール化合物あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩と1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物の付加化合物が挙げられる。使用されるイミダゾール化合物としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等とそのカルボン酸塩が挙げられる。

【0017】

カルボン酸としては、酢酸、乳酸、サルチル酸、安息香酸、アジヒン酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、トリメリット酸等が挙げられる。

また、使用される1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物としては、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-キシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジ

ルプチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート、アリルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のモノエポキシ化合物、あるいはエポキシ樹脂が挙げられる。優れた硬化性、貯蔵安定性を得るためには、イミダゾール化合物として、2-メチルイミダゾールあるいは2-エチル-4-メチルイミダゾールから選ばれた一つもしくはその混合物が好ましく、また、エポキシ化合物としては、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンを反応して得られるエポキシ樹脂が最も好ましい。このイミダゾール化合物とエポキシ樹脂化合物の付加物は、1~5モルのイミダゾールと1~5モルのエポキシを例えば50~250℃の温度で、0.1~10時間反応させ、必要に応じ未反応のイミダゾールを除去することにより得ることができる。

【0018】

粉末状アミン化合物(A)は特別に制限するものではないが、0.1~50 μ mの平均粒径が好ましく、0.5~10 μ mの平均粒径が更に好ましい。50 μ m以下にする事で、硬化反応時、粉末状アミン化合物(A)がエポキシ樹脂(C)と速やかに混合され、均質な硬化物を得ることができ、電気特性、機械的強度に優れた硬化物を得ることができる。一方、0.1 μ m以上で、貯蔵安定性の高い硬化剤を得ることができる。

【0019】

本発明でいう粒径とは、光散乱法で測定されるストークス径を指すものである。また平均粒径は、メディアン径を指すものである。

本発明で用いられる粉末状アミン化合物(A)は、少なくとも1個の3級アミノ基を有するが1級アミノ基または2級アミノ基を有さないアミン化合物を用いるのが好ましい。1級アミノ基あるいは2級アミノ基を有さないアミン化合物を用いることで、エポキシ樹脂とりわけ液状エポキシ樹脂に配合するときに、組成物の粘度の極端な上昇を避ける事ができる。

【0020】

粉末状アミン化合物(A)は1630~1680 cm^{-1} および1680~1725 cm^{-1} の赤外線を吸収する結合基をその表面に有することが好ましい。

粉末状アミン化合物 (A) 中の $1630 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ および $1680 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基は、フーリエ変換式赤外分光光度計を用いて測定することができる。 $1630 \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ の吸収を有する結合基 (x) のうち、特に有用なものとして、ウレア結合を挙げることができる。 $1680 \sim 1725 \text{ cm}^{-1}$ の吸収を有する結合基 (y) のうち、特に有用なものとして、ビュレット結合を挙げることができる。

【0021】

このウレア結合、ビュレット結合はイソシアネート化合物と水または1分子中に1個以上の1級アミノ基を有するアミン化合物との反応により生成される。結合基 (x) の代表であるウレア結合、及び (y) の代表であるビュレット結合を生成するために用いられるイソシアネート化合物としては、1分子中に1個以上のイソシアネート基を有する化合物であればよいが、好ましくは1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いることである。代表的なイソシアネート化合物としては、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂肪族トリイソシアネート、ポリイソシアネートを挙げることができる。脂肪族ジイソシアネートの例としては、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。脂環式ジイソシアネートの例としては、イソホロンジイソシアネート、4-4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、1, 4-イソシアナトシクロヘキサン、1, 3-ビス (イソシアナトメチル) -シクロヘキサン、1, 3-ビス (2-イソシアナトプロピル-2-イル) -シクロヘキサン等を挙げることができる。芳香族ジイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート等を挙げることができる。脂肪族トリイソシアネートの例としては、1, 3, 6-トリイソシアネートメチルヘキサン、リジントリイソシアネート等を挙げることができる。ポリイソシアネートとしては、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートや上記ジイソシアネート化合物より誘導されるポリイソシアネートが例示

される。上記ジイソシアネートより誘導されるポリイソシアネートとしては、イソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレタン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート、カルボジイミド型ポリイソシアネート等がある。

【0022】

結合基 (x) および (y) の代表であるウレア結合またはビュレット結合を生成させるための1分子中に1個以上の1級アミノ基を有するアミン化合物としては、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミンを使用することができる。脂肪族アミンの例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、等のアルキルアミン。エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、等のアルキレンジアミン。ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキレンポリアミン等を挙げることができる。脂環式アミンの例としては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン等を挙げることができる。芳香族アミンとしては、アニリン、トルイジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等を挙げることができる。

【0023】

粉末状アミン化合物 (A) において、結合基 (x) および結合基 (y) は、それぞれ $1 \sim 1000 \text{ meq/kg}$ および $1 \sim 1000 \text{ meq/kg}$ の範囲の濃度を有していることが好ましい。結合基 (x) の濃度が 1 meq/kg 以上で、機械的剪断力に対して十分な強度を有するシェルが形成でき、安定性の高い組成物が得ることができる。また、 1000 meq/kg 以下で、高い硬化性が得られる。さらに好ましい結合基 (x) の濃度範囲は $10 \sim 300 \text{ meq/kg}$ である。

結合基 (y) の濃度が 1 meq/kg 以上で機械的剪断力に対して十分な強度を有するシェルが形成でき、安定性の高い組成物が得ることができる。また、 1000 meq/kg 以下で高い硬化性が得られる。さらに好ましい結合基 (y) の範囲は $10 \sim 200 \text{ meq/kg}$ である。

【0024】

本発明の粉末状アミン化合物（A）として好ましいのは、結合基（x）および結合基（y）の他に、波数が $1730 \sim 1755 \text{ cm}^{-1}$ の赤外線を吸収する結合基（z）を有することである。この結合基（z）のうち、特に有用なものは、ウレタン結合等である。このウレタン結合は、イソシアネート化合物と1分子中に1個以上の水酸基を有する化合物との反応により生成される。結合基（z）の代表であるウレタン結合を生成するために用いられる1分子中に1個以上の水酸基を有する化合物としては、脂肪族飽和アルコール、脂肪族不飽和アルコール、脂肪式アルコール、芳香族アルコール等のアルコール化合物、フェノール化合物を用いることができる。脂肪族アルコールとしては、メチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ドデシルアルコール、ステアシルアルコール、エイコシルアルコール等のモノアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類を挙げることができる。その他エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の二価アルコール類、グリセリン、トリメチロール、プロパン等の三価アルコール類、ペンタエリスリトール等の四価アルコール類を挙げることができる。脂肪族不飽和アルコールとしては、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール等を挙げることができる。脂環式アルコールとしては、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、等を挙げることができる。芳香族アルコールとしては、ベンジルアルコール、シンナミルアルコール等のモノアルコール類を挙げることができる。これらのアルコールにおいては、第一、第二、または第三アルコールのいずれでもよい。また、1分子中に1個以上のエポキシ基を有する化合物と、1分子中に1個以上の水酸基、カルボキシル基、1級または2級アミノ基、メルカプト基を有する化合物との反応により得られる2級水酸基を1分子中に1個以

上有する化合物もアルコール化合物として用いることができる。フェノール化合物としては、石炭酸、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、モチール、ナフトール等の一価フェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF等の二価フェノール、ピロガロール、フロログルシン等の三価フェノールを挙げることができる。これら1分子中に1個以上の水酸基を有する化合物として好ましいのは、二価以上の水酸基を有するアルコール化合物またはフェノール化合物である。

【0025】

粉末状アミン化合物(A)の中の結合基(z)の好ましい濃度範囲は、1～200 meq/kgである。結合基(z)の濃度が1 meq/kg以上で機械的剪断力に対して十分な強度を有するシェルが形成でき、200 meq/kg以下で高い硬化性が得られる。さらに好ましい結合基(z)の濃度範囲は、5～100 meq/kgである。

また結合基(x)と結合基(y)の濃度の合計に対する結合基(z)の濃度比が0.05～10までの範囲が好ましい。濃度比が0.05～10の範囲で、粉末状アミン化合物(A)は適度な凝集力を有し、貯蔵安定性と硬化性の両立に有効に働く。結合基(x)および結合基(y)の濃度の定量は、特公平7-5708号公報に開示された方法で行なうことができる。

【0026】

本発明のマスターバッチ型硬化剤の1成分である硬化剤(I)は、粉末状アミン化合物(A)とエポキシ樹脂(B)の反応生成物からなるシェルで被覆されている。

本発明で用いられるエポキシ樹脂(B)は、全塩素量が400 ppm以下である。好ましくは全塩素量が0.01～300 ppm、更に好ましくは、0.02～200 ppm、一層好ましくは0.05～100 ppmである、更に一層好ましくは0.1～50 ppmである。ここで全塩素量とは、樹脂中に含まれる有機塩素及び無機塩素の総量のことであり、エポキシ樹脂(B)に対する質量基準の値である。

【0027】

硬化剤 (I) のシェルを形成するための粉末状アミン化合物 (A) とエポキシ樹脂 (B) との反応は、エポキシ樹脂 (B) のアニオン重合反応が重要であり、その重合度は、停止剤として働く全塩素量に大きく左右されることが本発明者らの検討により確認された。即ち、エポキシ樹脂 (B) の全塩素量が 400 ppm 以下で緻密なシェルの形成が可能となり、高い硬化性と貯蔵安定性の両立が可能となる。

全塩素の内、1、2-クロロヒドリン基に含まれる塩素は一般に加水分解性塩素と呼ばれるが、本発明に使用されるエポキシ樹脂 (B) 中の加水分解性塩素量は、好ましくは 50 ppm 以下、より好ましくは 0.01~20 ppm、更に好ましくは、0.05~10 ppm である。加水分解性塩素量が 50 ppm 以下で、高い硬化性と貯蔵安定性の両立が可能であり、優れた電気特性を示す。

【0028】

本発明で用いられるエポキシ樹脂 (B) としては、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール AD、ビスフェノール S、テトラメチルビスフェノール A、テトラメチルビスフェノール F、テトラメチルビスフェノール AD、テトラメチルビスフェノール S、テトラブロモビスフェノール A、テトラクロロビスフェノール A、テトラフルオロビスフェノール A 等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等のその他の2価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4-(1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチリデン)ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノール A ノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノール A ノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂、グリセリンやポリエチレングリコールのような多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸のような

ヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ樹脂、フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂、4, 4-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノール等のアミン化合物をグリシジル化物やトリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ樹脂、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環族エポキサイド等が例示される。

これらエポキシ樹脂は単独で使用しても併用しても良い。好ましいエポキシ樹脂(B)としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂であり、より好ましくは、ビスフェノールAのグリシジルエーテルである。

【0029】

エポキシ樹脂(B)は全塩素量が所望の値よりも高いエポキシ樹脂から全塩素量を低減させて製造しても良い。エポキシ樹脂から全塩素量を低減させえる方法としては、非プロトン溶媒中で塩基触媒を用いて脱塩素反応し、その後水洗により精製する方法や、ビス(トリアルキルシリル)アミド金属塩等の金属アミド化合物を触媒として脱塩素反応し、その後水洗により精製する方法等が例示される。

【0030】

本発明のマスターバッチ型硬化剤を製造する方法として、例えばエポキシ樹脂(B)中に粉末状アミン化合物(A)を予め分散させておき、これにイソシアネート化合物を添加し、水の存在下で反応を行なう方法を挙げることができる。この反応によってコアの表面でエポキシ樹脂(B)と粉末状アミン化合物(A)によるシェル形成反応が進行し緻密なシェルを形成することができる。

本発明のマスターバッチ型硬化剤の製造においては、エポキシ樹脂(B)の全塩素量が400ppm以下であるため、エポキシ樹脂(B)のアニオン重合の停止反応が極端に起こりにくく、シェル形成反応をコアの近傍のみで局所的に進める必要があり、これを怠るとエポキシ樹脂(B)全体がゲル化する可能性を有している。

シェル形成反応をコア近傍のみで局所的に進めるためには、イソシアネート化合物の反応およびシェル形成反応の反応温度、イソシアネート化合物の添加のタ

イミング、エポキシ樹脂 (B) と粉末状アミン化合物 (A) の分散の度合い等の様々な要因を最適化する必要がある。

【0031】

本発明のマスターバッチ型硬化剤を製造する他の方法としては、例えば粉末状化合物の表面にまずイソシアネート化合物を水の存在下に反応させて、結合基 (x)、(y) を有する皮膜、あるいは結合基 (x)、(y)、(z) を有する皮膜を形成させた粉末状アミン化合物 (A) を製造後、それをエポキシ樹脂 (B) 中に分散させ、粉末状アミン化合物 (A) とエポキシ樹脂 (B) によりシェル形成反応を行い、粉末状アミン化合物 (A) の表面に緻密なシェルの形成を形成させる事ができる。

【0032】

シェル形成反応は、 -50°C ～ 100°C の範囲で行なうのが好ましい。 -50°C ～ 100°C の範囲でシェル形成反応を行なうことにより、生産効率上可能な時間内に、マスターバッチ型硬化剤の極端な粘度上昇やゲル化を起こすことなく、緻密なシェルを形成することができ、高い硬化性と貯蔵安定性を両立できるマスターバッチ型硬化剤を製造することができる。

コアである粉末状アミン化合物 (A) 中の結合基 (x)、(y)、(z) の濃度調節は (1) 3級アミノ基を有する粉末状アミン化合物 (A) に対する水分量、(2) 3級アミノ基を有する粉末状アミン化合物 (A) に対するイソシアネート化合物量及びイソシアネートの種類を変えることによって行なうことができる。エポキシ樹脂 (B) 中に粉末状アミン化合物 (A) を予め分散させるには、三本ロール等の機械的剪断力を加えながら混合することが好ましい。エポキシ樹脂 (B) は前記のエポキシ樹脂 (B) の中からえらばれるものである。粉末状アミン化合物 (A) からなるコアの表面を覆うシェル厚みは、平均層厚で $5\sim 1000\text{ nm}$ が好ましい。 5 nm 以上で貯蔵安定性が得られ、 1000 nm 以下で、実用的な硬化性が得られる。ここでいう層の厚みは、透過型電子顕微鏡により観察される。特に好ましいシェルの厚みは、平均層厚で $10\sim 100\text{ nm}$ である。

【0033】

本発明のマスターバッチ型硬化剤の1成分であるエポキシ樹脂 (B) は、粉末

状アミン化合物(A)を水の存在下でイソシアネート化合物と反応させるための媒体としての役割を有しているが、さらにエポキシ樹脂(B)の一部が粉末状アミン化合物(A)と反応してシェルを形成し、硬化剤としての貯蔵安定性を発現させるという重要な役割を果たしている。

本発明で使用する粉末状アミン化合物(A)とエポキシ樹脂(B)との質量比率は $1/0.1 \sim 1/500$ の範囲である。

$1/0.1$ 以上で、粉末状アミン化合物(A)はエポキシ樹脂(B)中に分散できる。 $1/500$ 以下で、硬化剤としての性能を発揮する。好ましくは $1/1 \sim 1/5$ である。

本発明のマスターバッチ型硬化剤は室温で液状又はペースト状が好ましい。

本発明のマスターバッチ型硬化剤は硬化剤(I)とエポキシ樹脂(B)より構成されるが、その機能を低下させない範囲で、その他の成分を含有することができる。その他の成分の含有量は、好ましくは30質量%未満である。

【0034】

エポキシ樹脂に本発明のマスターバッチ型硬化剤を均一に混合して配合品を得るためには、特別の装置を必要とせず十分に攪拌するだけでよい。また三本ロールなどの機械的剪断力を加えながら混合してもよい。

本発明のマスターバッチ型硬化剤を用いて硬化させるエポキシ樹脂(C)は、平均して1分子当たり2個以上のエポキシ基を有するものであればよい。

【0035】

例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラブROMOビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、テトラフルオロビスフェノールA等のビスフェノール類をグリシジル化したビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール、ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等のその他の2価フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4-(1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチ

リデン) ビスフェノール等のトリスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、1, 1, 2, 2, -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等のテトラキスフェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノールAノボラック等のノボラック類をグリシジル化したノボラック型エポキシ樹脂、グリセリンやポリエチレングリコールのような多価アルコールをグリシジル化した脂肪族エーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸、 β -オキシナフトエ酸のようなヒドロキシカルボン酸をグリシジル化したエーテルエステル型エポキシ樹脂、フタル酸、テレフタル酸のようなポリカルボン酸をグリシジル化したエステル型エポキシ樹脂、4, 4-ジアミノジフェニルメタンやm-アミノフェノール等のアミン化合物をグリシジル化物やトリグリシジルイソシアヌレート等のアミン型エポキシ樹脂、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート等の脂環族エポキシサイド等が例示される。

【0036】

また、本発明のエポキシ樹脂(C)は、エポキシ樹脂の高分子量体で、自己成膜性を有する一般にフェノキシ樹脂と呼ばれる樹脂をも包含される。

本発明のマスターバッチ型硬化剤とエポキシ樹脂(C)の混合比は、硬化性、硬化物の特性の面から決定されるものであるが、好ましくはエポキシ樹脂(C) 100質量部に対して、マスターバッチ型硬化剤 0.1~1000質量部を用いればよい。より好ましくは、0.2~500質量部、更に好ましくは、0.5~200質量部である。0.1質量部以上で実用的に満足し得る硬化性能を得ることができ、200質量部以下で、粉末状アミン硬化剤が偏在することなく、バランスの良い硬化性能を有する硬化剤を与える。

【0037】

本発明のマスターバッチ型硬化剤を用いる一液性エポキシ樹脂組成物は、本発明のマスターバッチ型硬化剤以外に硬化剤(D)を併用する事ができる。併用する硬化剤(D)としては、例えば、ジシアンジアミド、メチルグアニジン、エチルグアニジン、プロピルグアニジン、ブチルグアニジン、ジメチルグアニジン、

トリメチルグアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トルイルグアニジン等のグアニジン類、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドテレフタル酸ジヒドラジド、p-オキシ安息香酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、フェニルアミノプロピオン酸ヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド等の酸ヒドラジド類、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、ジアミノトルエン、ジアミノキシレン、ジアミノジフェニルアミン、ジアミノビフェニル、ビス(3-クロール-4-アミノフェニル)メタン、ジアミノ安息香酸などの芳香族アミン類、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水-3-クロロフタル酸、無水-4-クロロフタル酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水ジメチルコハク酸、無水ジクロールコハク酸、メチルナジック酸、ドテシルコハク酸、無水クロレンジック酸、無水マレイン酸等の酸無水物類、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック等のフェノール類等が例示される。

【0038】

硬化剤(D)として好ましいのは、グアニジン類および酸無水物類である。さらに好ましくは、ジシアンジアミド、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチルナジック酸である。

硬化剤(D)を使用する場合、エポキシ樹脂(C)100質量部に対して、硬化剤(D)を1~200質量部、本発明のマスターバッチ型硬化剤を0.1~200質量部用いるのが好ましい。

この範囲で用いる事で硬化性と貯蔵安定性に優れた組成物を与え、耐熱性、耐水性に優れた硬化物を得ることができる。

【0039】

本発明のマスターバッチ型硬化剤を用いて一液性エポキシ樹脂組成物を製造する場合には、所望によって、増量剤、補強材、充填材、顔料、有機溶剤、反応性希釈剤、変性エポキシ樹脂、カップリング剤等を添加することができる。充填剤

の例としては、例えば、コールタール、ガラス繊維、アスベスト繊維、ほう素繊維、炭素繊維、セルロース、ポリエチレン粉、ポリプロピレン粉、石英粉、鉱物性けい酸塩、雲母、アスベスト粉、スレート粉、カオリン、酸化アルミニウム三水和物、水酸化アルミニウム、チョーク粉、石こう、炭酸カルシウム、三酸化アンチモン、ペントン、シリカ、エアロゾル、リトポン、バライト、二酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄、金、アルミニウム粉、鉄粉等を挙げることができ、これらはいずれもその用途に応じて有効に用いられる。有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。反応性希釈剤としては、例えば、ブチルグリシジルエーテル、N, N'-グリシジルーオートルイジン、フェニルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等が挙げられる。非反応性希釈剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジベート、石油系溶剤等が挙げられる。変性エポキシ樹脂としては、例えば、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、アルキッド変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0040】

本発明の一液性エポキシ樹脂組成物は、本発明のマスターバッチ型硬化剤とエポキシ樹脂（C）および必要に応じ硬化剤（D）が主成分である。本発明の一液性エポキシ樹脂組成物は加熱により硬化することで所望の性能が発現されるが、ここで言う主成分とは、加熱による硬化反応の主体をなす成分である事を意味し、加熱硬化性成分の60%以上である事が好ましい。更に好ましくは70%以上である。

一液性エポキシ樹脂組成物の内、硬化に関与しない成分としては、例えば、増量剤、補強材、充填材、顔料、有機溶剤等が挙げられるが、これらの成分は一液性エポキシ樹脂組成物全体に対して0～90質量%の範囲で使用されるのが好ましい。

【0041】

本発明のマスターバッチ型硬化剤を用いた一液性エポキシ樹脂組成物は、接着剤、封止材、充填材、絶縁材料、導電材料、プリプレグ、フィルム状接着剤、異方導電性フィルム、異方導電性ペースト、絶縁接着フィルム、絶縁接着ペースト、アンダーフィル材、ポッティング材、ダイボンディング材、導電ペースト、ソルダーレジスト等として有用である。

【0042】

異方導電性フィルムまたは異方導電性ペーストとして用いる場合は、本発明の一液性エポキシ樹脂組成物に導電粒子を分散させて用いられる。導電粒子としては半田粒子、ニッケル粒子、銅と銀の傾斜粒子等の金属粒子や例えば、架橋ポリスチレンやエポキシ樹脂等の樹脂粒子に金、ニッケル、銀、銅、半田などの導電性薄膜で被覆を施した粒子等が使用される。一般に導電粒子は $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度の球形の微粒子である。フィルムにする場合は、一液性エポキシ樹脂組成物に溶剤を配合し、例えば、ポリエステル、ポリエチレン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン等の基材に塗布後溶剤を乾燥させる方法等がある。

【0043】

絶縁接着フィルム、絶縁接着ペースト、液状封止材として用いる場合は、本発明の一液性組成物に、シリカ等のフィラーを充填剤として添加する。フィルムにする場合は、一液性エポキシ樹脂組成物に溶剤を配合し、ポリエステル等の基材に塗布後溶剤を乾燥させる方法等がある。

【0044】

【実施例】

本発明を実施例に基づき、更に詳しく説明するが本発明の技術範囲およびその実施態様はこれらに限定されるものではない。実施例及び比較例中の「部」または「%」は特記しない限り質量基準である。

以下に述べる手法により、本実施例および比較例に係る樹脂およびその硬化物の物性評価試験を行った。

(1) エポキシ当量

1当量のエポキシ基を含むエポキシ樹脂の質量(g)であり、JIS K-7236に準拠して求めた。

(2) 全塩素量

試料 1 g を 25 ml のエチレングリコールモノブチルエーテルに溶解し、これに 1 規定 KOH のプロピレングリコール溶液 25 ml を加えて 20 分間煮沸したのち、硝酸銀水溶液で滴定した。

(3) 加水分解性塩素量

試料 3 g を 50 ml のトルエンに溶解し、これに 0.1 規定 KOH のメタノール溶液 20 ml を加えて 1.5 分間煮沸した後、硝酸銀水溶液で滴定した。

(4) 粘度

25℃でBM型粘度計を使用して測定した。

【0045】

(5) FT-IR 測定

日本分光(株)社製 FT/IR-660 Plus を使用し吸光度を測定した。

(6) 一液性エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性

一液性エポキシ樹脂組成物を 50℃で1週間貯蔵し、貯蔵前後の粘度を測定し、粘度の増加割合で貯蔵安定性を評価した。

粘度の増加割合が 1.5 倍以下を◎、1.5 倍～2 倍を○、2 倍～3 倍を△、3 倍以上を×とした。

(7) 一液性エポキシ樹脂組成物の硬化性

一液性エポキシ樹脂組成物を冷間圧延鋼板に乾燥膜厚 50 μ m になるように塗布し、自動排出型オーブン ((株) 東上熱学製 ATO-101) を用いて設定温度 200℃で10秒間加熱硬化した。硬化前後の FT-IR 測定より、硬化性を評価した。硬化性の算出は、ベンゼン環の特性ピーク (1608 cm^{-1} 付近) に対するエポキシ基の特性ピーク (925 cm^{-1} 付近) の高さの比を出し、硬化前のピーク高さ比に対する硬化後のピーク高さ比を算出した。この値が小さい程、硬化性が高いことを示している。この値が 0.4 以下を◎、0.4～0.6 を○、0.6～0.7 を△、0.7 未満を×とした。

(8) ゲルタイム

(株) テイ・エスエンジニアリング社製のキュラストメーター V を使用し熱板上のストロークキュア法により求めた。

【0046】

[製造例1]

(粉末状アミン化合物 (A) の製造)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エポキシ当量185 g/当量、全塩素量1500 ppm、加水分解性塩素量450 ppm: エポキシ樹脂C-1と称す) 1モルと2-メチルイミダゾール1.5モルを、メタノールとトルエンの混合溶媒中80℃で反応させた後、溶媒を減圧で留去することによって、固体状化合物を得た。これを粉砕して、平均粒径5 μ mの粉末状アミン化合物X-1を得た。

【0047】

[製造例2]

(粉末状アミン化合物 (A) の製造) ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エポキシ当量470 g/当量、全塩素量1100 ppm、加水分解性塩素量400 ppm: エポキシ樹脂C-2と称する) 1モルとジメチルアミン2モルを反応させて、固体状化合物を得た。これを粉砕して、平均粒径2 μ mの粉末状アミン化合物X-2を得た。

【0048】

[製造例3]

(粉末状アミン化合物 (A) の製造)

フェニルグリシジルエーテル4モルにジアミノジフェニルメタン1モルを反応させて、固体状化合物を得た。これを粉砕して、平均粒径5 μ mの粉末状アミン化合物X-3を得た。

【0049】

[製造例4]

(結合基 x、y、z を有する化合物の製造)

ジフェニルメタンジイソシアネート1モルに0.5モルのヘキサメチレンジアミンを予め60℃で2時間反応させておき、これにビスフェノールA 0.75モルを加えて、さらに反応を行なうことによってポリマーPを得た。このポリマーPのIRスペクトルを測定した結果、1630~1680 cm^{-1} と1680~1725 cm^{-1} に吸収帯が得られた。

【0050】

[製造例5]

(エポキシ樹脂(B)の製造)

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量175g/当量、全塩素量1400ppm、加水分解性塩素量350ppm:エポキシ樹脂C-3と称する)100部とトルエン250部を入れたセパラブルフラスコに、攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素吹き込み管を取り付け、フラスコ内に窒素を吹き込みながら、攪拌下120℃に昇温した。それに0.5Nのビス(トリメチルシリル)アミドカリウム塩(トルエン溶液)20ミリリットルを添加し、120℃で3時間脱塩素反応を行なった。冷却後、濾過により固形物を濾別後、磷酸で中和、水洗し、有機層中のトルエンおよび水をロータリーエバポレーターにて除去し、エポキシ樹脂B-1を得た。得られたエポキシ樹脂(B)の特性値を表1に示す。

【0051】

[製造例6、7]

(エポキシ樹脂(B)の製造)

表1で示した配合、合成条件で、製造例5と同様にしてエポキシ樹脂B-2、B-3を得た。得られたエポキシ樹脂(B)の特性値を表1に示す。

【0052】

[実施例1]

製造例4で得られたポリマーP100部を、9900部のキシレン/メタノール(1/1)の混合溶液に溶解した。この溶液中に、予め平均5 μ mに粉碎した1-シアノエチル2-フェニルイミダゾール(2PZ-CN)500部を加えて25℃で5分間攪拌した後、すみやかに濾過を行って、ケーキを濾別し、そのケーキを50℃で500~1000Paの減圧下に混合溶剤を揮散させた。その際、濾液中の不揮発分を測定し、30部のポリマーPが濾液中に存在していた。即ち、残りの70部は2PZ-CNに付着したものである。

【0053】

こうして得られた、粉末状化合物を100部採り、これにエポキシ樹脂B-1を200部加えて三本ロールを用いて均一に混合し、その後シェル形成反応を2

0℃で3日更に40℃で1日行い、マスターバッチ型硬化剤H-1を得た。

得られたマスターバッチ型硬化剤H-1の30部にビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量189、全塩素量1400ppm、加水分解性塩素量350ppm：エポキシ樹脂C-5と称す）120部を加えて、三本ロールを用いて、120g/分の吐出量で混合し、一液性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた一液性エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性と硬化性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0054】

〔実施例2〕

攪拌器、温度検出器を備えた1リットルのセパラブルフラスコ中で、エポキシ樹脂B-1を200部と粉末アミン化合物X-1を100部、さらに水2.5部を加えて均一に混合したのち、トリレンジイソシアネート（TDIと称す）5部を加えて、40℃で攪拌しながら2時間反応を続けたところ、TDIの99%以上が反応した。その後シェル形成反応を20℃で3日更に40℃で1日行い、マスターバッチ型硬化剤H-2を得た。

マスターバッチ型硬化剤H-2からキシレンを用いて粉末状アミン化合物を分離し、FT-IR測定により、結合基（x）、（y）、（z）の濃度を求めたところ、粉末状アミン化合物1kgに対して、それぞれ、35meq、15meq、10meqであった。

得られたマスターバッチ型硬化剤H-2の30部にエポキシ樹脂C-5を100部加えて、三本ロールを用いて、110g/分の吐出量で混合し、一液性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた一液性エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性と硬化性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0055】

〔実施例3～6〕

表2で示した配合で、実施例2と同様にしてマスターバッチ型硬化剤H-3～H-6を得、更に実施例2と同様にして一液性エポキシ樹脂組成物を得て、貯蔵安定性と硬化性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0056】

[比較例 1、2]

表 2 で示した配合で、実施例 2 と同様にしてマスターバッチ型硬化剤 H-7、H-8 を得、更に実施例 2 と同様にして一液性エポキシ樹脂組成物を得て、貯蔵安定性と硬化性を評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0057】

[実施例 7]

予め平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ に粉碎したジシアンジアミド 8 部に、実施例 2 で得られたマスターバッチ型硬化剤 H-2 の 6 部とエポキシ樹脂 C-5 の 95 部、EP-4023 (アデカ (株) 製 CTBN 変性エポキシ樹脂) 5 部、炭酸カルシウム 20 部を加えて均一に混合し、一液性エポキシ樹脂組成物を得た。得られた組成物の安定性は◎、 140°C のゲルタイムは 1.5 分であった。

【0058】

[実施例 8]

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 $165\ \text{g}/\text{当量}$ 、全塩素量 $1200\ \text{ppm}$ 、加水分解塩素量 $400\ \text{ppm}$: エポキシ樹脂 C-4 と称す) 100 部に無水メチルヘキサヒドロフタル酸 80 部、球状熔融シリカ粉末 (平均粒径 $10\ \mu\text{m}$) 300 部を加えて均一に混合し、それに実施例 2 で得られたマスターバッチ型硬化剤 H-2 の 6 部を加え均一に混合し、液状封止材を得た。得られた液状封止材を基板と LSI との間に挟み、 100°C で 3 時間後更に 150°C で 3 時間加熱した結果、液状封止材は硬化し、封止材として有用であった。本組成物の液状封止材は、絶縁接着ペーストとしても有用であった。

【0059】

[実施例 9]

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 $2500\ \text{g}/\text{当量}$) 40 部を酢酸エチル 30 部に溶解し、それに、実施例 2 で得られたマスターバッチ型硬化剤 H-2 の 60 部と粒径 $8\ \mu\text{m}$ の導電粒子 (金メッキを施した架橋ポリスチレン) 5 部とを加え均一に混合し、一液性エポキシ樹脂組成物を得た。これをポリエステルフィルム上に塗布し、 70°C で酢酸エチルを乾燥除去し、異方導電性フィ

ルムを得た。

得られた異方導電性フィルムを電極間に挟み、200℃のホットプレート上で30 kg/cm²、20秒間熱圧着を行った結果、電極間が接合し、導通がとれ、異方導電性材料として有用であった。

【0060】

【表1】

	製造例 5	製造例 6	製造例 7
反応条件	エポキシ樹脂 C-3	エポキシ樹脂 C-3	エポキシ樹脂 C-4
エポキシ樹脂	100部	100部	100部
トルエン	250部	250部	250部
P MSN	20ml	15ml	15ml
反応温度	120℃	110℃	110℃
反応時間	3時間	3時間	5時間
製造エポキシ樹脂名	B-1	B-2	B-3
特性値			
エポキシ当量 g/当量	205	187	185
全塩素量 ppm	170	388	290
加水分解塩素量 ppm	3	7	5
エポキシ樹脂 C-3 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 175 g/当量、全塩素量 1400ppm、加水分解性塩素量 350ppm)			
エポキシ樹脂 C-4 : ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 165 g/当量、全塩素量 1200ppm、加水分解性塩素量 400ppm)			
P MSN : 0.5N ビス (トリメチルシリル) アミドカリウム塩 (トルエン溶液)			

【 0 0 6 1 】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
マスターバッチ型硬化剤の製造	B-1	B-1	B-2	B-3	B-1	B-1	C-3	C-3
エポキシ樹脂	200部	200部	200部	200部	200部	200部	200部	200部
全塩素量 ppm	170	170	388	290	170	170	1400	1400
粉末アミン化合物	2PZ-CN	X-1	X-1	X-1	X-2	X-3	X-1	X-1
水	88部	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部
イソシアネート化合物	+H ₁₂ O-P	2.5部	2.5部	2.5部	2.5部	2.5部	2.5部	2.5部
製造マスターバッチ型硬化剤名	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8
一液性エポキシ樹脂組成物の製造	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8
マスターバッチ型硬化剤	30部	30部	30部	30部	30部	30部	30部	30部
エポキシ樹脂	C-5	C-5	C-5	C-5	C-5	C-5	C-5	C-5
	120部	100部	100部	100部	100部	100部	100部	100部
性能評価	○	◎	◎	◎	◎	○	×	○
貯蔵安定性	○	◎	△	○	○	◎	○	×
硬化性	○	◎	△	○	○	◎	○	×

2PZ-CN: 1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール

TDI: トリレンジイソシアネート

MR-200: 日本ポリウレタン社製ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート

MDI: ジフェニルメタンジイソシアネート

エポキシ樹脂 C-5: ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 175 g/当量、全塩素量 1400ppm、加水分解性塩素量 350ppm)

【0062】

【発明の効果】

本発明によれば、低温硬化性と貯蔵安定性を両立し、更に電気特性、機械的強度、耐熱性、耐湿性等の性能もバランス良く有する硬化物を与えるマスターバッチ型硬化剤および、一液性エポキシ樹脂組成物が得られる。本発明のマスターバッチ型硬化剤を用いた一液性エポキシ樹脂組成物は、接着剤、封止材、充填材、絶縁材料、導電材料、プリプレグ、フィルム状接着剤、異方導電性フィルム、異方導電性ペースト、絶縁接着フィルム、絶縁接着ペースト、アンダーフィル材、ポッティング材、ダイボンディング材、導電ペースト、ソルダーレジスト等として優れた性能を発揮する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、低温硬化性と貯蔵安定性を両立し得る一液性エポキシ樹脂組成物およびそれを得るためのマスターバッチ型硬化剤、そして、貯蔵安定性が高く、低温あるいは短時間の硬化条件であっても、高い接続信頼性、接着強度、高い封止性が得られる異方導電性材料、絶縁接着材料、封止材料等を提供することを目的とする。

【解決の手段】 粉末状アミン化合物（A）をコアとし、上記粉末状アミン化合物（A）と全塩素量が400ppm以下であるエポキシ樹脂（B）の反応生成物をシェルとしてなる硬化剤（I）と、上記硬化剤（I）100質量部に対して10～50,000質量部の全塩素量が400ppm以下であるエポキシ樹脂（B）を主成分とするマスターバッチ型硬化剤および一液性エポキシ樹脂組成物。

【選択図】 選択図なし

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】 平成15年10月 6日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2002-311114
【承継人】
【識別番号】 303046314
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
【代表者】 藤原 健嗣
【提出物件の目録】
【物件名】 商業登記簿謄本 1
【援用の表示】 平成03年特許願第046654号
【物件名】 承継証明書 1
【援用の表示】 平成03年特許願第046654号

特願 2002-311114

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 1 1 1 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社